Die kristallographischen und optischen Eigenschaften einiger Kaffeinderivate und ihrer Spaltungsprodukte

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der
Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Albert Buhs
aus Langelsheim

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig
1920

Die kristallographischen und optischen Eigenschaften einiger Kaffeinderivate und ihrer Spaltungsprodukte

---

Inaugural-Dissertation

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der
Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Albert Buhs
aus Langelsheim

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig
1920

Referent: Prof. Dr. v. Wolff, Halle

Meinen lieben Eltern

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Vorwort 1
B. Bekannte Kaffeinderivate 2
1. Theophyllinmonohydrat 2
2. Kaffeinquecksilbercyanid 2
3. Kaffeinmethyljodidmonohydrat 2
4. Diäthoxyhydroxykaffein 3
5. Allokaffein 3
6. Hypokaffein 3
7. Apokaffein 4
8. Acekaffein 4
9. Acetylacekaffein 4
10. Tetramethylharnsäure 5
11. Iso-oxy-3, 7-dimethylharnsäure 5
C. Untersuchte Substanzen 6
1. Diphenyldesoxykaffein 6
2. Oxydationsprodukt des Diphenyldesoxykaffeins 10
3. Acetylderivat des Oxydationsproduktes des Diphenyldesoxykaffeins 13
4. 8-Methyldiphenyldesoxykaffein 15
5. 8-Phenyldiphenyldesoxykaffein 17
6. Körper II aus Kaffein und Phenylmagnesiumbromid 20
7. α-Nitrosoverbindung von Körper II, gelbe Form 22
8. α-Nitrosoverbindung von Körper II, braune Form 24
9. β-Nitrosoverbindung von Körper II 26
D. Schlußwort 27

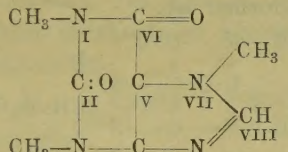
Literatur.

P. Groth, Chemische Kristallographie, Bd. 3, S. 593 u. f. Leipzig 1910.
E. Winterstein u. G. Trier, Die Alkaloide. Berlin 1910. S. 218.
P. Groth, Einleitung in die Chemische Kristallographie. Leipzig 1904.
K. Windisch, Über das Diphenyldesoxykaffein. Dissert. Halle 1918.
L. Düben, Über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf einige 8-Substitutionsprodukte des Kaffeins. Dissert. Halle 1917.
O. Steffens, Über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 8-Homologe des Kaffeins. Dissert. Halle 1912.

*

A. Vorwort.

Das Kaffein ist ein Pflanzenalkaloid, das bis zu 1,3 Proz. in der Kaffeebohne vorkommt und ebenfalls im Tee, in der Kolanuß und im Kakaosamen gefunden ist. Chemisch ist das Kaffein als 1, 3, 7-Trimethylxanthin erkannt, dem die Konstitutionsformel



zukommt; es enthält einen Sechsring und einen Fünfring mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen, den Purinkern. Unter dieser Gruppe von Verbindungen sind bereits in der chemischen Kristallographie Groths einige hierher gehörende Substanzen beschrieben[1]). Die im folgenden untersuchten Substanzen sind, soweit sie Derivate des Kaffeins sind, in der VI-Stellung mit zwei Phenylresten verbunden. Bei den Spaltungsprodukten ist ein Phenylrest an die VIII-Stellung gebunden. Die Bezifferung des Purinkerns ist die allgemein übliche und in der obigen Konstitutionsformel für Kaffein durch lateinische Ziffern angegeben. Die Tafel I zeigt, wie die einzelnen Substanzen mit dem Kaffein zusammenhängen. In der Tafel ist die reagierende Substanz durch die chemische Formel angezeigt. Den Anlaß zu dieser Arbeit gaben die beiden α-Nitrosoderivate von Körper II, die sich chemisch und durch den Schmelzpunkt nicht unterscheiden und nur kristallographisch verschieden sind.

[1]) P. Groth, Chemische Kristallographie, Bd. 3, S. 593.

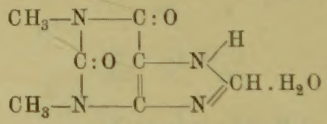
B. Bekannte Kaffeinderivate.

Die Angaben über die in diesem Abschnitt angeführten Kaffeinderivate sind der chemischen Kristallographie Groths entnommen. Die einzelnen Substanzen hinzugefügten Konstitutionsformeln verdanke ich einer liebenswürdigen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Schulze, Halle.

1. Theophyllinmonohydrat.

1, 3, 7 - Dimethylxanthinmonohydrat.

Die Konstitutionsformel ist:



Es gehört der monoklin-prismatischen Klasse an und bildet dünne Tafeln nach 010.

Das Achsenverhältnis ist:

$$\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 1{,}0705 : 1 : ?$$

Die Neigung der Klinodiagonale beträgt:

$$\beta = 126^{\circ}\,35'.$$

Die Doppelbrechung ist negativ.

Die Achsenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene.

Auf 010 herrscht deutlicher Pleochroismus von farblos und gelbbraun.

2. Kaffeinquecksilbercyanid, $C_8H_{10}O_2N_4Hg(CN)_2$.

Es kristallisiert rhombisch-bipyramidal und bildet kleine Prismen nach 110.

Das Achsenverhältnis ist:

$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}4695 : 1 : 0{,}5602.$$

3. Kaffeinmethyljodidmonohydrat, $C_8H_{10}O_2N_4CH_3J.H_2O$.

Die triklin-pinakoidalen Kristalle sind teils nach 001, teils nach 110 tafelförmig ausgebildet.

Das Achsenverhältnis ist:

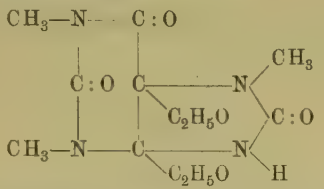
$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}6962 : 1 : 0{,}4161.$$

Die Achsenwinkel sind:

$$\alpha = 91^{0}\,24', \qquad \beta = 105^{0}\,9', \qquad \gamma = 91^{0}\,56'.$$

4. Diäthoxyhydroxykaffein.

Die Konstitutionsformel ist:



Die Kristalle schmelzen bei 195 bis 205° unter Zersetzung und gehören zur triklin-pinakoidalen Klasse.

Das Achsenverhältnis ist:

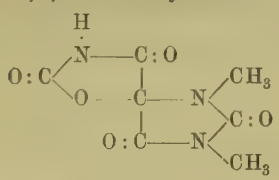
$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}8874 : 1 : 0{,}8260.$$

Die Achsenwinkel sind:

$$\alpha = 111^{0}\,2', \qquad \beta = 106^{0}\,6', \qquad \gamma = 74^{0}\,42'.$$

5. Allokaffein, $C_8H_9O_5N_3$.

1, 3, 7-Trimethylkaffolid.



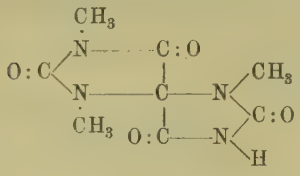
Die Kristalle gehören zur rhombisch-bipyramidalen Klasse und schmelzen bei 196°.

Das Achsenverhältnis ist:

$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}6593 : 1 : 0{,}5402.$$

6. Hypokaffein, $C_6H_7O_3N_3$.

1, 7, 9-Trimethylspiro-5, 5-dihydantoin.



Das Hypokaffein kristallisiert monoklin-prismatisch.
Das Achsenverhältnis ist:

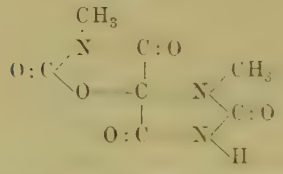
$$\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}8954 : 1 : 0{,}6415.$$

Der Achsenwinkel ist:

$$\beta = 101^{0}.$$

7. Apokaffein, $C_7H_7O_3N_3$.

Dimethylkaffolid.



Das Apokaffein kristallisiert monoklin-prismatisch. die Kristalle schmelzen bei 147 bis 148°.
Das Achsenverhältnis ist:

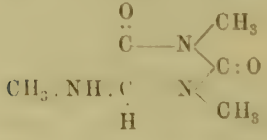
$$\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 1{,}6051 : 1 : 0{,}6976.$$

Die Achsenschiefe ist:

$$\beta = 105^{0}\,40'.$$

8. Acekaffein, $C_6H_{11}O_2N_3$.

1, 3-Dimethyl-5-methylamidohydantoin.



Die Kristalle gehören dem rhombischen System an und schmelzen bei 110 bis 111°.
Das Achsenverhältnis ist:

$$\breve{a} : \bar{b}\,\dot{c} = 0{,}6707 : 1 : 1{,}2445.$$

9. Acetylacekaffein, $C_6H_{10}(C_2H_3O)O_2N_3$.

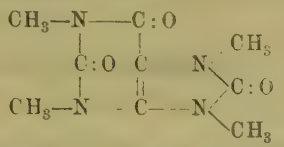
Die Kristalle gehören zum monoklinen System.
Das Achsenverhältnis ist:

$$\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 1{,}428 : 1 : 1{,}5701.$$

$$\beta = 106^{0}\,46'.$$

10. Tetramethylharnsäure.

Die Konstitutionsformel ist:



Die Kristalle schmelzen bei 228° und gehören der monoklin-prismatischen Klasse an.

Das Achsenverhältnis ist:

$$\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 1{,}7887 : 1 : 1{,}9144.$$

$$\beta = 118^\circ 19'.$$

Die Lichtbrechungsexponenten sind:

$$\alpha = 1{,}5384, \qquad \beta = 1{,}6093, \qquad \gamma = 1{,}7539.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Die optischen Achsenwinkel sind:

$$2V_{Li} = 75^\circ 41', \quad 2V_{Na} = 75^\circ 19', \quad 2V_{Tl} = 74^\circ 43'.$$

Die Achsendispersion ist:

$$\varrho > v.$$

11. Iso-oxy-3, 7-dimethylharnsäure, $C_7H_{10}O_5N_4$.

Die Kristalle schmelzen bei 201 bis 203° und kristallisieren monoklin-prismatisch.

Das Achsenverhältnis ist:

$$\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}7965 : 1 : 1{,}2178.$$

$$\beta = 96^\circ 51'.$$

Die Lichtbrechungsexponenten sind:

$$\alpha = 1{,}4949, \qquad \beta = 1{,}5128, \qquad \gamma = 1{,}6716.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Die optischen Achsenwinkel sind:

$$2V_{Li} = 40^\circ 2\tfrac{1}{4}', \quad 2V_{Na} = 40^\circ 9\tfrac{1}{2}', \quad 2V_{Tl} = 40^\circ 13\tfrac{3}{4}'.$$

Die Achsendispersion ist also:

$$v > \varrho.$$

C. Untersuchte Substanzen.

1. Diphenyldesoxykaffein.

1, 3, 7-Trimethyl-2-oxy-6-diphenyl-1, 6-dihydropurin.

Kristallographische und chemische Eigenschaften.

Das spezifische Gewicht ist nach der Schwebemethode bestimmt worden. Als schwere Lösung wurde Kaliumquecksilberjodid angewendet. Von der bis auf das spezifische Gewicht der Kristallsplitterchen verdünnten schweren Lösung wurde der Brechungsexponent bestimmt. Das spezifische Gewicht wurde dann aus Tabellen, die die Brechungsexponenten für Lösungen des Kaliumquecksilberjodids von bestimmtem spezifischen Gewicht enthalten, extrapoliert. Das spezifische Gewicht ist bei Zimmertemperatur: Spez. Gew. = 1,475.

Das Diphenyldesoxykaffein gehört der triklin-pinakoidalen Klasse an.

Die kristallographischen Konstanten sind:

$$\ddot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}74838 : 1 : 0{,}70865.$$

$$\alpha = 83^\circ 34' 6'', \qquad \beta = 109^\circ 16' 53'', \qquad \gamma = 119^\circ 35' 45''.$$

Beobachtet sind die Flächen:

$$a = \{100\}, \qquad b = \{010\}, \qquad c = \{001\}, \qquad o = \{\bar{1}11\}.$$

Die Kristalle des Diphenyldesoxykaffeins sind tafelförmig nach $a = 100$ oder nur gestreckt nach der Achse c (Fig. 1, Tafel II). Die Größe ist:

$$0{,}7 \times 2 \times 3\,\text{mm}.$$

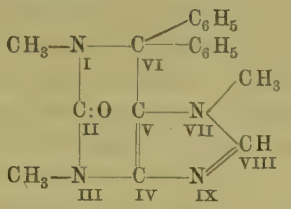
Chemische Charakteristik [1]).

Molekulargewicht $m = 332$ unter Annahme der Formel $C_{20}H_{20}N_4O$.

Läßt man auf Kaffein Phenylmagnesiumbromid einwirken, so erhält man zwei Reaktionsprodukte. In einem Teil des Kaffeins wird der Sauerstoff der VI-Stellung durch Phenylreste ersetzt, und es resultiert das Diphenyldesoxykaffein. In einem anderen Teil des Kaffeins wird der 6-Ring des Purinkerns zwischen der

[1]) Ausführlich bei K. Windisch, Dissert., Halle 1918, S. 21.

I- und V-Stellung gespalten, wobei die in der VI-Stellung befindliche Karbonylgruppe zur Bildung des Benzophenons, $C_6H_5CO.C_6H_5$, verbraucht wird. Die Konstitution des Diphenyldesoxykaffeins geht aus der Formel:



hervor.

Die Kristallisation erfolgte bei Zimmertemperatur aus Alkohol und Methylalkohol durch langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels.

Sie ergab weiße durchsichtige Kristalle mit dem Schmelzpunkt $S = 250^0$.

Die Winkel der Flächen zueinander sind mit einem einkreisigen Horizontalgoniometer gemessen. Am Diphenyldesoxykaffein sind folgende Winkel bestimmt:

	Normalenwinkel
$a:c = 100:001 =$	$71^0\,27'$,
$a:b = 100:010 =$	$60^0\,51'$,
$a:o = 100:\bar{1}11 =$	$109^0\,31'$,
$b:c = 010:001 =$	$86^0\,26'$,
$b:o = 010:\bar{1}11 =$	$74^0\,52'$.

Die Koordinaten der Flächen, bezogen auf $b = 010$ als Koordinatenanfang, sind:

$a = 100$,	$\varphi = 60^0\,51'$,	$\varrho = 90^0$,
$b = 010$,	$\varphi = 0^0$,	$\varrho = 90^0$,
$c = 001$,	$\varphi = 79^0\,18'\,38''$,	$\varrho = 19^0\,35'\,46''$,
$o = \bar{1}11$,	$\varphi = 296^0\,18'\,14''$,	$\varrho = 36^0\,5'\,46''$.

Spaltbarkeit ist am Diphenyldesoxykaffein nicht beobachtet. Ätzfiguren erhält man sehr schön, wenn man die Kristalle $^3/_4$ Minuten in Äther legt. Die Ätzfiguren auf $a = 100$ und auf $a = \bar{1}00$ sind gleich, und zwar sieht man längliche Rechtecke, deren lange Seite der Kante $a:c = 100:001$ parallel ist. Auf $b = 010$ und $b = 0\bar{1}0$ sind die Ätzfiguren ebenfalls gestreckte Rechtecke, die auf denen der Fläche $a = 100$ senkrecht stehen.

*

Optische Eigenschaften.

Die Bestimmung der optischen Konstanten machte beim Diphenyldesoxykaffein wie bei allen untersuchten Substanzen infolge der geringen Größe und der großen Sprödigkeit der Kristalle erhebliche Schwierigkeit. Die Brechungsexponenten der Kristalle versuchte ich zunächst zu bestimmen, indem ich sie mit einer Hilfsflüssigkeit auf die Refraktometerhalbkugel setzte und die Grenzen der totalen Reflexion suchte. Trotz guter Flächenbeschaffenheit gelang es bei einer Auflagefläche von 6 qmm, bei einigen der folgenden Kristalle sogar von 9 qmm, nicht, einwandfreie deutliche Grenzen zu erhalten. Nach vielen Versuchen ging ich derart vor, daß ich nach der Methode von Schröder van der Kolk eine Flüssigkeit auf den Brechungsexponenten des Kristalls einstellte und den Brechungsexponenten der Flüssigkeit mit einem großen Refraktometer von R. Fuess maß. Um die der Methode anhaftenden Fehler auf ein Minimum herabzudrücken, wurde für jeden Kristall die Bestimmung der Brechungsexponenten einige Male wiederholt. Für die Ermittelung der Brechungsexponenten von Flüssigkeiten ist es zweckmäßig, ein geschliffenes Glasröhrchen, wie solche die Firma R. Fuess speziell für diesen Zweck liefert, auf die Halbkugel des Refraktometers zu setzen und dieses mit der Flüssigkeit, die gemessen werden soll, zu füllen. Es ist dabei nicht nötig, das Glasröhrchen auf die Halbkugel aufzukitten, da die Flüssigkeit nur sehr langsam unter dem aufgesetzten Röhrchen hervorquillt.

Nur auf diese Weise ist es möglich, so deutliche und so scharf begrenzte Beleuchtungsunterschiede zu erzielen, daß der Brechungsexponent auch noch in der vierten Dezimalen angegeben werden könnte. Bringt man lediglich einen Tropfen Flüssigkeit auf die Refraktometerhalbkugel ohne Verwendung eines Glasröhrchens, so bleibt die Beleuchtungsgrenze stets äußerst lichtschwach, sie wird noch unschärfer beim Bedecken des Tropfens mit einem Deckgläschen. Bei vorliegender Untersuchung wurden die Brechungsexponenten der Flüssigkeit dennoch lediglich durch Auftragen eines Tropfens auf die Refraktometerhalbkugel bestimmt, weil es zwecklos gewesen wäre, die Exponenten der Flüssigkeiten genauer zu bestimmen, als es der Genauigkeit der angewandten Methode entspricht. Die Bestimmungen erfolgten im Natriumlicht und bei Zimmertemperatur.

Für das Diphenyldesoxykaffein ist:

$$\alpha = 1{,}633, \qquad \beta = 1{,}664, \qquad \gamma = 1{,}709.$$

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist demnach:

$$\gamma - \alpha = 0{,}076, \qquad \gamma - \beta = 0{,}045, \qquad \beta - \alpha = 0{,}031.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Der Winkel der optischen Achsen wurde an einem Schliff senkrecht zur spitzen Mittellinie gemessen in einer Flüssigkeit von bekanntem, mit dem Refraktometer kontrolliertem Brechungsexponenten ($n = 1{,}6592$). Zur Herstellung der Dickschliffe wurde zunächst im Achsenwinkelapparat die Lage der spitzen Mittellinie gesucht, alsdann, wie es in der Literatur empfohlen wird, die Kristalle orientiert zwischen Korkstücke geklemmt und geschliffen. Als Lichtquelle bei den Achsenwinkelmessungen wählte ich eine elektrische Bogenlampe und schickte den Lichtstrahl durch einen Monochromator, den ich zuvor im Natriumlicht, Lithiumlicht und Thalliumlicht geeicht hatte. Im folgenden ist der Index 535 die Wellenlänge des grünen Thalliumlichtes, der Index 589 die des Natriumlichtes und der Index 670 die des roten Lithiumlichtes.

Die Achsenwinkel sind:

$$2H_{a\,535} = 78^0\,52', \qquad 2H_{a\,589} = 78^0\,32', \qquad 2H_{a\,670} = 78^0\,10'.$$

Die Dispersion der Achsen ist demnach $\varrho < \upsilon$, und zwar beträgt sie vom roten Licht ($670\,\mu\mu$) bis zum grünen Licht ($535\,\mu\mu$) $0^0\,42'$.

Der wahre Achsenwinkel $2V_{a\,589}$ ist aus dem Achsenwinkel in Öl $2H_{a\,589} = 78^0\,32'$, dem Brechungsexponenten $\beta = 1{,}664$ des Kristalls und dem Brechungsexponenten $n = 1{,}6592$ der Flüssigkeit berechnet nach der Formel $\sin V_a = \frac{n}{\beta} \cdot \sin H_a$

$$2V_{a\,589} = 78^0\,15'\,56''.$$

Die Auslöschung ist:

$b:c$ auf $a = 30^0$ im spitzen Winkel α,
$b:c$ „ $b = 40^0$ „ „ „ β,
$c:b$ „ $c = 10^0$ „ stumpfen „ γ.

Wie man die Positionen der Kristallflächen durch Koordinaten φ und ϱ angeben kann, lassen sich die Durchstichpunkte

der optischen Achsen, auf graphischem Wege ermittelt, durch die Koordinaten:

$$\varphi_A = 302^0, \qquad \varrho_A = 52^0\,20',$$
$$\varphi_B = 196^0\,20', \qquad \varrho_B = 86^0\,50'$$

angeben.

Die Auslöschungsschiefen sind im weißen Licht gemessen.

Aus den im vorhergehenden enthaltenen Konstanten sind die topischen Parameter ψ, χ und ω berechnet[1]). Für trikline Kristalle gelten die Beziehungen:

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{a\,.\,c\,.\,\sin\beta\,.\,\sin\gamma\,.\,\sin A}},$$
$$\chi = a\,.\,\psi,$$
$$\omega = c\,.\,\psi.$$

Hierin sind a, c, β und γ die kristallographischen Achsen und Achsenwinkel. A ist ein Hauptschnittswinkel. V ist das Äquivalentvolumen, das aus dem Molekulargewicht M und dem spezifischen Gewicht berechnet werden kann nach der Gleichung

$$V = \frac{M}{\text{spez. Gew.}}.$$

$$V = \frac{332}{1{,}475} = 225.$$

$$\chi = 5{,}91, \qquad \psi = 7{,}90, \qquad \omega = 5{,}59.$$

2. Oxydationsprodukt des Diphenyldesoxykaffeins.

1, 3, 7-Trimethyl-6-diphenyl-2, 8-dioxy-5, 4-endoxy-1, 6, 4, 5-tetrahydropurin. Empirische Formel: $C_{20}H_{20}O_3N_4$. Molekulargewicht: $M = 364{,}2$.

Kristallographische und chemische Eigenschaften.

Das spezifische Gewicht, in der gleichen Weise bestimmt wie beim Diphenyldesoxykaffein, ist:

$$\text{Spez. Gew.} = 1{,}473.$$

Das Oxydationsprodukt gehört dem monoklinen System, und zwar, wie aus der Gleichwertigkeit der Ätzfiguren der Gegenflächen hervorgeht, der prismatischen Klasse an.

Die beobachteten Flächen sind:

$$p = \{110\}, \qquad c = \{001\}, \qquad r = \{\bar{1}01\}, \qquad \pi = \{210\}.$$

---

[1]) P. Groth, Einleitung in die chemische Kristallographie, Leipzig 1904, S. 26 ff.

Die Neigung der Klinodiagonale zur Achse c ist:

$$\beta = 114^{0}\,29'\,36''.$$

Das Achsenverhältnis ist:

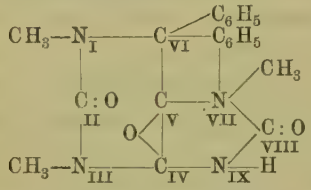
$$\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 1{,}5658 : 1 : 1{,}8581.$$

Die Kristalle des Oxydationsproduktes sind nach c gestreckt (Fig. 2, Tafel II). Die Größe der Kristalle ist:

$$1 \times 1 \times 2{,}5\ \text{mm}.$$

Chemische Charakteristik[1]).

Das Oxydationsprodukt wird dargestellt, indem man das Diphenyldesoxykaffein mit Chromsäure, Salpetersäure oder Brom oxydiert. Es geht dabei die Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoff in IV- und V-Stellung in eine einfache Bindung über, und ein gemeinsames Sauerstoffatom wird an die IV- und V-Stellung gebunden. Weiter wird der Wasserstoff der VIII-Stellung durch Sauerstoff ersetzt. Die Konstitutionsformel des Oxydationsproduktes stellt sich demnach folgendermaßen dar:



Die Kristallisation erfolgte unter denselben Bedingungen wie beim Diphenyldesoxykaffein aus Methylalkohol. Es resultierten weiße Kristalle, vollkommen durchsichtig, mit dem Schmelzpunkt $S = 271^{0}$. Die Winkelwerte sind:

Normalenwinkel

$$c : r = 001 : \bar{1}01 = 64^{0}\,47'\,30'',$$
$$p : p = 110 : 1\bar{1}0 = 109^{0}\,53',$$
$$\pi : \pi = 210 : 2\bar{1}0 = 70^{0}\,48',$$
$$p : r = \bar{1}10 : \bar{1}01 = 68^{0}\,11'.$$

Die Koordinaten der Flächenpole sind:

$p = 110,$	$\varphi = 35^{0}\,3'\,30'',$	$\varrho = 90^{0},$
$\pi = 210,$	$\varphi = 54^{0}\,36',$	$\varrho = 90^{0},$
$c = 001,$	$\varphi = 90^{0},$	$\varrho = 24^{0}\,29'\,36'',$
$r = \bar{1}01,$	$\varphi = 270^{0},$	$\varrho = 40^{0}\,17'\,54''.$

[1]) Ausführlich bei K. Windisch, Dissert., Halle 1918, S. 29.

Die Spaltbarkeit ist sehr gut nach $c = \{001\}$.

Die Ätzfiguren, hervorgerufen durch eine Minute langes Ätzen mit Äther, sind auf den Vertikalprismen gestreckte Rechtecke, deren lange Seiten der Achse c parallel sind, auf der Basis 001 und 001 Rechtecke mit zu den Begrenzungskanten parallelen Seiten. Die Ätzfiguren sind auf den Gegenflächen gleich.

Optische Eigenschaften.

Die optischen Konstanten wurden wie oben beschrieben bestimmt. Die Brechungsexponenten für Natriumlicht bei Zimmertemperatur sind:

$$\alpha = 1{,}608, \qquad \beta = 1{,}663, \qquad \gamma = 1{,}674.$$

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist:

$$\gamma - \alpha = 0{,}066, \qquad \gamma - \beta = 0{,}011, \qquad \beta - \alpha = 0{,}055.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Die Achsenwinkel sind an einem Dickschliff senkrecht zur spitzen Mittellinie in einer Flüssigkeit von $n = 1{,}6592$ für grün, gelb und rot gemessen. Die Achsenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene. Es liegt horizontale Dispersion vor.

$$2H_{a\,535} = 47^\circ 1', \qquad 2H_{a\,589} = 46^\circ 30', \qquad 2H_{a\,670} = 45^\circ 58'.$$

Die Dispersion der Achsen ist demnach $\varrho < v$, und zwar von Grün ($535\,\mu\mu$) bis Rot ($670\,\mu\mu$) $1^\circ 3'$.

Der wahre Achsenwinkel $2V_a$ ist nach der Formel

$$\sin V_a = \frac{n}{\beta} \sin H_a$$

berechnet, wobei $n = 1{,}6592$, $\beta = 1{,}663$ und $2H = 46^\circ 30'$ ist

$$2V_{a\,589} = 46^\circ 23' 20''.$$

Die Neigung der ersten Mittellinie gegen die Kristallachse c ist:

$$c : a = 14^\circ \text{ im spitzen Winkel } \beta',$$
$$b = c.$$

Zur Berechnung der topischen Parameter gelten für monokline Kristalle folgende Gleichungen:

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{a \,.\, c \,.\, \sin\beta}}, \qquad V = \frac{M}{\text{spez. Gew.}} = \frac{364{,}2}{1{,}473} = 247.$$
$$\chi = a \,.\, \psi,$$
$$\omega = c \,.\, \psi,$$

Die topischen Parameter sind:

$$\chi = 7{,}105, \qquad \psi = 4{,}536, \qquad \omega = 8{,}425.$$

3. Acetylderivat des Oxydationsproduktes des Diphenyldesoxykaffeins.

1, 3, 7-Trimethyl-2, 8-dioxy-6-diphenyl-4, 5-endoxy-9-acetyl-1, 6. 4, 5-tetrahydropurin.

Kristallographische und chemische Eigenschaften.

Das spezifische Gewicht, wie beim Kristall 1 bestimmt, ist:

$$\text{Spez. Gew.} = 1{,}454.$$

Da die Ätzfiguren auf den Gegenflächen gleich sind, so ist das Acetylderivat des Diphenyldesoxykaffeins in die monoklin-prismatische Klasse einzureihen.

Das Achsenverhältnis ist:

$$\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 2{,}2478 : 1 : 1{,}8516.$$

Der Achsenwinkel ist:

$$\beta = 111^{\circ}\,28'.$$

Beobachtet sind die Flächen:

$$a = \{100\},\quad r = \{101\},\quad c = \{001\},\quad p = \{110\}.$$

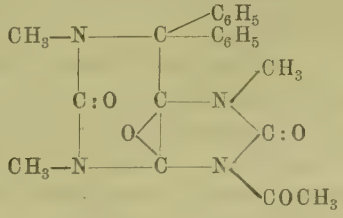
Die Kristalle des Acetylderivates sind tafelförmig nach a (Fig. 3, Tafel II). Die Größe der Kristalle ist:

$$0{,}5 \times 1 \times 1{,}5 \text{ mm}.$$

Chemische Charakteristik [1]).

Empirische Formel: $C_{22}H_{22}O_4N_4$. Molekulargewicht: $M = 406{,}2$.

Das Oxydationsprodukt des Diphenyldesoxykaffeins läßt sich bei einer Temperatur von 250 bis 260° im zugeschmolzenen Rohr acetylieren, und man erhält als Reaktionsprodukt ein Acetylderivat, das durch die Konstitutionsformel



dargestellt wird.

Windisch kristallisierte zuerst aus Alkohol um und erhielt dabei lange flache Nadeln. In Methylalkohol gelöst, kristallisieren beim langsamen Abdunstenlassen des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur weiße durchsichtige Kristalle aus. Der Schmelzpunkt ist:

$$S = 268^{\circ}.$$

---

[1]) Ausführlich bei K. Windisch, Dissert., Halle 1918, S. 31.

Die Winkelwerte sind:

Normalenwinkel

$$a:r = 100:101 = 38^{0}\,2',$$
$$r:c = 101:001 = 30^{0}\,30',$$
$$p:p = 110:\bar{1}10 = 51^{0}\,6'.$$

Die Koordinaten der Flächenpole sind:

$a = 100,$	$\varphi = 90^{0},$	$\varrho = 90^{0},$
$c = 001,$	$\varphi = 90^{0},$	$\varrho = 21^{0}\,28',$
$r = 101,$	$\varphi = 90^{0},$	$\varrho = 51^{0}\,58',$
$p = 110,$	$\varphi = 25^{0}\,33',$	$\varrho = 90^{0}.$

Spaltbarkeit zeigt das Acetylderivat nicht.

Ätzt man $1^{1}{}_{2}$ Minuten mit Äther, so zeigen die Horizontalprismen nach der Achse b gestreckte Rechtecke als Ätzfiguren, die auf den Gegenflächen gleich sind.

Optische Eigenschaften.

Die Brechungsexponenten, bestimmt wie oben beschrieben, sind:

$$\alpha = 1{,}560, \qquad \beta = 1{,}603, \qquad \gamma = 1{,}649.$$

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist demnach:

$$\gamma - \alpha = 0{,}089, \qquad \gamma - \beta = 0{,}046, \qquad \beta - \alpha = 0{,}043.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Von dem Acetylderivat einen orientierten Schliff herzustellen, gelang nicht. Ich habe daher den stumpfen Achsenwinkel $2H_0$ in Öl von dem Brechungsexponenten $n = 1{,}6592$ für rotes, gelbes und grünes Licht gemessen.

Die Achsenwinkel sind:

$$2H_{0\,535} = 91^{0}\,1', \qquad 2H_{0\,589} = 92^{0}\,20', \qquad 2H_{0\,670} = 93^{0}\,25'.$$

Die Dispersion der Achsen ist demnach $\varrho < v$, und zwar beträgt sie von Rot ($670\,\mu\mu$) bis Grün ($535\,\mu\mu$) $2^{0}\,24'$.

Der wahre Achsenwinkel ist nach der bereits angegebenen Formel berechnet, wobei die einzusetzenden Werte sind:

$$2H_0 = 92^{0}\,20', \qquad \beta = 1{,}603, \qquad n = 1{,}6592.$$

Der wahre Achsenwinkel ist:

$$2V_{0\,589} = 96^{0}\,36'\,10'' \qquad (2V_{a\,589} = 83^{0}\,23'\,50'').$$

Die Achsenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und ist gegen die Kristallachse c geneigt:

$$c:a = 26^{0} \text{ im stumpfen Winkel } \beta,$$
$$b = c.$$

Die topischen Parameter sind wie unter Kristall 2 angegeben berechnet.

Das Äquivalentvolumen ist $V = 279{,}2$.

$$\chi = 9{,}495, \qquad \psi = 4{,}224, \qquad \omega = 7{,}830.$$

4. 8-Methyldiphenyldesoxykaffein.

Kristallographische Eigenschaften.

Das spezifische Gewicht, wie oben bestimmt, ist:

$$\text{Spez. Gew.} = 1{,}452.$$

Die Ätzfiguren sind auf den Gegenflächen gleich, so daß das 8-Methyldiphenyldesoxykaffein der prismatischen Klasse des monoklinen Systems angehört (Fig. 4, Tafel II).

Die Neigung der Klinodiagonale beträgt:

$$\beta = 99^\circ 50'.$$

Das Achsenverhältnis ist:

$$\dot{a} : \bar{b} \cdot \dot{c} = 1{,}7532 : 1 : 1{,}7134.$$

Es sind die Flächen beobachtet:

$a = \{100\}$, $c = \{001\}$, $b = \{010\}$, $r = \{\bar{1}01\}$, $p = \{110\}$.

Die Kristalle sind tafelförmig nach $a = 100$ und gestreckt nach der Achse b.

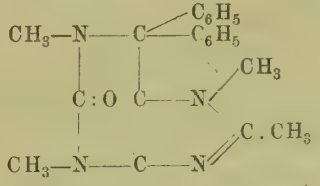
Die Größe der Kristalle ist:

$$1 \times 2 \times 5 \text{ mm}.$$

Chemische Charakteristik[1]).

Empirische Formel: $C_{21}H_{22}ON_4$. Molekulargewicht: $M = 348$.

Läßt man auf 8-Methylkaffein Phenylmagnesiumbromid einwirken, so erhält man neben einem anderen Produkt das 8-Methyldiphenyldesoxykaffein, das der Formel



entspricht.

Die Kristallisation aus Essigester ergibt hellgelbe durchsichtige Kristalle, die ihren Schmelzpunkt bei 225° haben.

Die Kristallisationsbedingungen sind die gleichen wie bei Kristall 1.

---

[1]) Ausführlich bei O. Steffens, Dissert., Halle 1918, S. 24.

Die Winkelwerte sind:

Normalenwinkel

$$a:r = \bar{1}00:\bar{1}01 = 50^\circ 42',$$
$$r:c = \bar{1}01:001 = 49^\circ 8',$$
$$p:b = 110:010 = 30^\circ 4'.$$

Die Koordinaten der Flächenpole sind:

$a = 100,$	$\varphi = 90^\circ,$	$\varrho = 90^\circ$
$r = \bar{1}01,$	$\varphi = 270^\circ,$	$\varrho = 39^\circ 18',$
$c = 001,$	$\varphi = 90^\circ,$	$\varrho = 9^\circ 50',$
$b = 010,$	$\varphi = 0^\circ,$	$\varrho = 90^\circ,$
$p = 110,$	$\varphi = 30^\circ 4'.$	$\varrho = 90^\circ.$

Das 8-Methyldiphenyldesoxykaffein besitzt eine sehr gute Spaltbarkeit nach 001.

Eine Minute mit Äther geätzt, zeigen die Kristalle auf den Horizontalprismen parallel der Achse b gestreckte Ätzfiguren, die auf den Gegenflächen gleich sind.

Optische Eigenschaften.

Die Brechungsexponenten, wie oben bestimmt, sind:

$$\alpha = 1{,}646, \qquad \beta = 1{,}660, \qquad \gamma = 1{,}666.$$

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist demnach:

$$\gamma - \alpha = 0{,}020, \qquad \gamma - \beta = 0{,}006, \qquad \beta - \alpha = 0{,}014.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Die Achsenwinkel sind an einem Dickschliff senkrecht zur spitzen Mittellinie gemessen in Öl von $n = 1{,}6592$ für rotes, gelbes und grünes Licht.

Die Achsenwinkel sind:

$$2H_{a\,535} = 64^\circ 54', \qquad 2H_{a\,589} = 65^\circ 10', \qquad 2H_{a\,670} = 65^\circ 26'.$$

Die Dispersion der Achsen ist demnach $\varrho > v$, und zwar von Grün (535 $\mu\mu$) bis Rot (670 $\mu\mu$) $0^\circ 32'$.

Der wahre Achsenwinkel, aus $2H_a = 65^\circ 10'$, $\beta = 1{,}660$ und $n = 1{,}6592$ nach der bereits erwähnten Formel berechnet, ist:

$$2V_{a\,589} = 65^\circ 8' 6''.$$

Die Achsenebene fällt mit der Symmetrieebene zusammen.

Die Neigung der spitzen Mittellinie a zur Achse c ist:

$$c:\mathfrak{a} = 45{,}5 \text{ im stumpfen Winkel } \beta.$$

Bei dem 8-Methyldiphenyldesoxykaffein gelang auch die Bestimmung der Dispersion der Mittellinien. Bei Dünnschliffen kann die Mittelliniendispersion durch die Bestimmung der Auslöschungsschiefen für verschiedene Farben in geeigneten Schnitten sehr gut gemessen werden. Bei Kristallen aber ist es nur dann möglich, wenn sich entweder so dünne orientierte Schliffe herstellen lassen oder sehr gute Spaltbarkeiten so günstig liegen, daß sich die dünnen Spaltblättchen zu genauen mikroskopischen Messungen eignen. Bei den vorliegenden Kristallen wäre eine Bestimmung in dieser Weise nicht möglich. Ich habe die Mittelliniendispersion gleichzeitig mit der Achsenwinkelmessung bestimmt. Aus der Lage der optischen Achsen wurde die Lage der Mittellinien und damit deren Dispersion gefunden. Die Dispersion der Mittellinien ist von Rot bis Blau 0° 34′. Die Neigung der Kristallachse c zur Mittellinie a ist für Lithiumlicht größer als für Thalliumlicht:

$$c : a_\varrho > c : a_v.$$

Die Kristalle zeigen deutlichen Pleochroismus.

$\parallel ab$ polarisiert und $\parallel c$ schwingend weiß,
$\parallel bc$ „ „ $\parallel a$ „ „
$\parallel ac$ „ „ $\parallel b$ „ gelb.

Die topischen Parameter sind nach den für monokline Substanzen geltenden Beziehungen berechnet. Das Äquivalentvolumen, aus dem Molekulargewicht M und dem spezifischen Gewicht berechnet, ist: $V = 239{,}5$.

Die topischen Parameter sind:

$$\chi = 7{,}584, \quad \psi = 4{,}327, \quad \omega = 7{,}413.$$

5. 8-Phenyldiphenyldesoxykaffein.

Triphenyldesoxykaffein.

Kristallographische und chemische Eigenschaften.

Das spezifische Gewicht, wie bei 1 bestimmt, ist bei Zimmertemperatur:

Spez. Gew. = 1,451.

Das Triphenyldesoxykaffein gehört dem rhombischen System an. Beobachtet sind die Flächen:

$$b = \{010\}, \quad p = \{110\}, \quad q = \{011\}.$$

Das Achsenverhältnis ist:

$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}370\,738 : 1 : 0{,}442\,618.$$

Die Kristalle sind tafelförmig nach {010} und etwas gestreckt nach b (Fig. 5, Tafel II). Die Größe ist:

$$0{,}5 \times 2 \times 3\,\text{mm}.$$

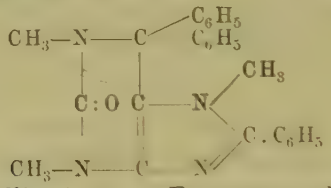
Chemische Charakteristik [1]).

Empirische Formel: $C_{26}H_{24}ON_4$, Molekulargewicht: $M = 410$.

Das Triphenyldesoxykaffein entsteht aus 8-Phenylkaffein und Phenylmagnesiumbromid. L. Düben (Dissert. Halle 1917, S. 18) erhält es aus 8-Methoxykaffein und 8-Äthoxykaffein und Phenylmagnesiumbromid.

K. Windisch erhält es aus 8-Äthoxydiphenyldesoxykaffein durch Kochen mit Phenylmagnesiumbromid in Pseudokumollösung.

Die Konstitutionsformel ist:



Bei der Kristallisation aus Essigester erhält man unter den Bedingungen wie bei 1 weiße durchsichtige Kristalle vom Schmelzpunkt $= 235°$.

Die Winkelwerte sind:

Normalenwinkel

$$b:p = 010:110 = 69°\,39'\,30''$$
$$b:q = 010:011 = 66°\,7'\,30''.$$

Die Koordinaten der Flächen sind:

$b = 010$,	$\varphi = 0°$,	$\varrho = 90°$,
$p = 110$,	$\varphi = 69°\,39'\,30''$,	$\varrho = 90°$,
$q = 011$,	$\varphi = 0°$,	$\varrho = 23°\,52'\,30''$.

Die Spaltbarkeit der Kristalle ist sehr gut nach 010. Außerdem ist noch eine gute Teilbarkeit nach 110 vorhanden. Die Ätzfiguren sind gleichseitige Dreiecke mit der Basis parallel der Kante $b:p$ und sind auf der Gegenseite gleich.

Optische Eigenschaften.

Die Brechungsexponenten für Natriumlicht bei Zimmertemperatur sind:

$$\alpha = 1{,}630, \qquad \beta = 1{,}669, \qquad \gamma = 1{,}736.$$

[1]) Ausführlich bei O. Steffens, Dissert., Halle 1912, S. 45.

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist demnach:

$$\gamma - \alpha = 0{,}106, \qquad \gamma - \beta = 0{,}067, \qquad \beta - \alpha = 0{,}039.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Da die Kristalle eine sehr gute Spaltbarkeit nach 010 haben, also senkrecht zur spitzen Mittellinie, so wurde die Doppelbrechung auch an einem dünnen Spaltblättchen unter einem großen Mikroskop von E. Leitz mit einem Kompensator nach Berek bestimmt. Bei der Dickenmessung mit dem Mikrometerokular stellte ich die Spaltblättchen auf die hohe Kante und schätzte die Zehntel der Teilung.

$\beta - \alpha$ wurde mikroskopisch $= 0{,}0373$ gefunden.

Die Achsenwinkel konnten direkt am Kristall gemessen werden. Die Einbettungsflüssigkeit hatte einen Brechungsexponenten von $n = 1{,}6520$.

Die Messung bei rotem, gelbem und grünem Licht ergab:

$$2H_{a\,535} = 74^\circ 30', \qquad 2H_{a\,585} = 75^\circ 57', \qquad 2H_{a\,670} = 77^\circ 40'.$$

Die Achsendispersion von Grün bis Rot ist $\varrho > \upsilon$, und zwar $3^\circ 19' 30''$. Auch der Achsenwinkel konnte mikroskopisch gemessen werden.

Die Messung erfolgte in weißem Licht bei eingeschalteter Bertrandlinse und mit dem Objektiv für Achsenwinkelölimmersion. Der Abstand der Achsen wurde mit der Mikrometerteilung gemessen, wobei die Zehntel der Teilung geschätzt wurden. Der wahre Achsenwinkel wurde so zu $2V_a = 76^\circ 10'$ bestimmt. Die mikroskopischen Bestimmungen habe ich ausgeführt, um die Methoden vergleichen zu können.

Die optische Orientierung der Kristalle ist:

$$c = \mathfrak{a}, \qquad b = \mathfrak{c}, \qquad a = \mathfrak{b}.$$

Das Äquivalentvolumen ist wie oben berechnet:

$$V = 282{,}5.$$

Die topischen Parameter wurden nach den Gleichungen, wie sie für das rhombische System gelten, berechnet:

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{a.c}}, \qquad \chi = a.\psi, \qquad \omega = c.\psi.$$

Die topischen Parameter sind:

$$\chi = 4{,}44, \qquad \psi = 11{,}98, \qquad \omega = 5{,}31.$$

6. Körper II aus Kaffein und Phenylmagnesiumbromid.

Kristallographische und chemische Eigenschaften.

Das spezifische Gewicht von Körper II ist bei Zimmertemperatur:

$$\text{Spez. Gew.} = 1{,}457.$$

Körper II gehört der monoklin-prismatischen Klasse an. Es sind die Flächen beobachtet:

$$p = \{110\}, \qquad c = \{001\}, \qquad q = \{011\}.$$

Der Achsenwinkel ist:

$$\beta = 111^\circ 18' 53''.$$

Das Achsenverhältnis ist:

$$\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}57898 : 1 : 0{,}5647.$$

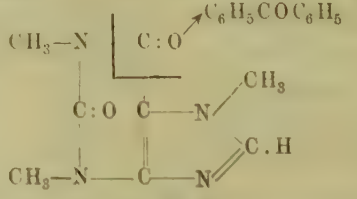
Die Kristalle sind nach der Achse c gestreckte Säulen (Fig. 6, Tafel II). Die Größe der Kristalle ist:

$$1{,}5 \times 1{,}5 \times 2{,}5\ \text{mm}.$$

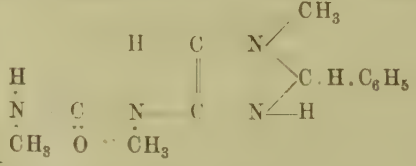
Chemische Charakteristik [1]).

Empirische Formel: $C_{13}H_{18}ON_4$. Molekulargewicht: $M = 246.2$.

Körper II ist ein Spaltungsprodukt des Kaffeins und entsteht, wie bereits beim Diphenyldesoxykaffein beschrieben, beim Einwirken von Phenylmagnesiumbromid auf Kaffein. Der Purinkern wird dabei teilweise gespalten, wie es am besten aus der Formel zu ersehen ist. Die Spaltung ist durch den kräftig eingezeichneten Winkel angedeutet.



Die Karbonylgruppe in der VI-Stellung geht aus dem VI-Ring heraus und bildet mit Phenylresten des Phenylmagnesiumbromids Benzophenon. Der bleibende V-Ring mit der Seitenkette ist der Körper II von der Formel:



[1]) Näheres bei K. Windisch, S. 36.

Die Kristallisation aus Essigester durch langsames Abdunstenlassen des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur liefert weiße Kristalle, die meist etwas trübe sind. Der Schmelzpunkt ist:

$$\text{Schmelzpunkt} = 145^0.$$

Die Ätzung des Körpers II nimmt die doppelte Zeit in Anspruch wie die der im vorhergehenden beschriebenen Substanzen. Es wurde $2^1/_2$ bis 3 Minuten mit Äther geätzt. Die Ätzfiguren sind gestreckte Rechtecke, deren Längsrichtung in der Symmetrieebene liegt. Die Ätzfiguren sind auf den Gegenflächen gleichwertig.

Die Winkelwerte sind:

	Normalenwinkel
$p:p = 110:1\bar{1}0$	$= 57^0\,19'$,
$p:c = 110:001$	$= 71^0\,24'$,
$c:q = 001:011$	$= 27^0\,45'$,

Die Flächenkoordinaten sind:

$c = 001$,	$\varphi = 90^0$,	$\varrho = 21^0\,18'\,53''$,
$p = 110$,	$\varphi = 61^0\,20'\,30''$,	$\varrho = 90^0$,
$q = 011$,	$\varphi = 37^0\,12'$,	$\varrho = 35^0\,46'$.

Optische Eigenschaften.

Die Brechungsexponenten, wie oben bestimmt, sind für Natriumlicht bei Zimmertemperatur:

$$\alpha = 1{,}542, \qquad \beta = 1{,}603, \qquad \gamma = 1{,}616.$$

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist:

$$\gamma - \alpha = 0{,}074, \qquad \gamma - \beta = 0{,}013, \qquad \beta - \alpha = 0{,}061.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Die Achsenwinkel sind an einem Schliff senkrecht zur spitzen Mittellinie gemessen in Öl von $n = 1{,}6592$ für rotes, gelbes und grünes Licht:

$$2H_{a\,535} = 49^0\,56', \quad 2H_{a\,589} = 50^0\,11', \quad 2H_{a\,670} = 50^0\,27'.$$

Der wahre Achsenwinkel ist berechnet:

$$2V_{a\,589} = 52^0\,51'\,30''.$$

Die Achsendispersion ist $\varrho > v$, und zwar von Rot bis Grün $31'$

Die Dispersion der Mittellinien, bestimmt wie beim 8-Methyldiphenyldesoxykaffein, ist von Rot ($670\,\mu\mu$) bis Grün ($535\,\mu\mu$) $0^0\,2'$.

Die Neigung der spitzen Mittellinie a zur Kristallachse c ist:

$$c : a = 50^0 \text{ im spitzen Winkel } \beta.$$

Die Neigung ist für rotes Licht größer als für blaues:

$$c : a_\varrho > c : a_v.$$

Die optische Orientierung ist $b = \mathfrak{b}$.

Das Äquivalentvolumen V und die topischen Parameter, nach den bereits angegebenen Formeln berechnet, sind:

$$V = 169{,}5, \quad \chi = 4{,}850, \quad \psi = 8{,}225, \quad \omega = 4{,}64.$$

7. α-Nitrosoverbindung von Körper II, gelbe Form.

Kristallographische und chemische Eigenschaften.

Das spezifische Gewicht ist:

$$\text{Spez. Gew.} = 1{,}473.$$

Das α-Nitrosoderivat von Körper II, gelbe Form, gehört zur triklin-pinakoidalen Klasse.

Es sind die Flächen beobachtet:

$$a = \{100\}, \quad b = \{010\}, \quad c = \{001\}, \quad p = \{110\}, \quad r = \{101\}.$$

Die kristallographischen Konstanten:

Achsenwinkel: $\alpha = 91^0\,27'\,45''$, $\beta = 114^0\,47'\,12''$, $\gamma = 126^0\,50'$.

Das Achsenverhältnis ist:

$$\breve{a} : \breve{b} : \breve{c} = 0{,}760\,087 : 1 : 0{,}819\,117.$$

Die Kristalle sind nach c gestreckt (Fig. 7, Tafel II).

Die Größe ist:

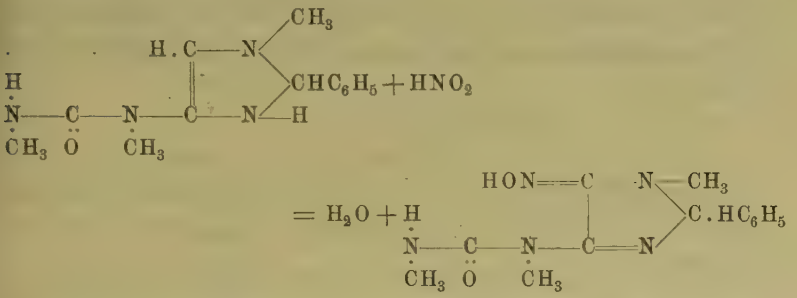
$$0{,}5 \times 1 \times 3 \text{ mm}.$$

Chemische Charakteristik.

Empirische Formel: $C_{13}H_{17}O_2N_5$. Molekulargewicht: M = 275,2.

Wenn der Körper II mit salpetriger Säure behandelt wird, so erhält man drei Reaktionsprodukte. Bei der ersten Kristallisation erhält man zwei makroskopisch unterscheidbare Substanzen, a und b. a bildet die Kristalle des bei 200° schmelzenden β-Nitrosoderivates. b stellt eine bräunliche, wie sich zeigte, noch nicht einheitliche Kristallmasse dar, die beim Umkristallisieren gelbe und braune gut unterscheidbare Kristalle liefert. Die braunen und die gelben Kristalle haben gleiche chemische Eigen-

schaften und gleichen Schmelzpunkt. Windisch stellt folgende Reaktionsgleichung auf:



Die Kristalle sind aus Alkohol bei Zimmertemperatur kristallisiert. Die Farbe ist kräftig gelb und durchsichtig.

Die Winkelwerte sind:

Normalenwinkel

$$a:b = 100:010 = 48^\circ 27',$$
$$a:c = 100:001 = 57^\circ 28',$$
$$b:c = 010:001 = 68^\circ 11',$$
$$a:p = 100:1\bar{1}0 = 44^\circ 13',$$
$$r:c = \bar{1}01:001 = 77^\circ 17'.$$

Die Flächenkoordinaten sind:

$a = 100,$	$\varphi = 48^\circ 27,$	$\varrho = 90^\circ,$
$b = 010,$	$\varphi = 0^\circ,$	$\varrho = 90^\circ,$
$c = 001,$	$\varphi = 46^\circ 19' 29'',$	$\varrho = 32^\circ 33' 31'',$
$p = 1\bar{1}0,$	$\varphi = 92^\circ 40',$	$\varrho = 90^\circ,$
$r = \bar{1}01,$	$\varphi = 226^\circ 58' 39'',$	$\varrho = 44^\circ 46' 8''.$

Die Kristalle haben nach 100 und nach 010 mäßige Spaltbarkeit.

Die Ätzfiguren sind gestreckte Rechtecke parallel c, die auf den Gegenflächen gleich sind.

Optische Eigenschaften.

Die Brechungsexponenten sind:

$$\alpha = 1{,}561, \qquad \beta = 1{,}625, \qquad \gamma = 1{,}727.$$

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist:

$$\gamma - \alpha = 0{,}166, \qquad \gamma - \beta = 0{,}102, \qquad \beta - \alpha = 0{,}064.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Die Achsenwinkel sind in Öl vom Brechungsexponenten n gleich dem mittleren Brechungsexponenten β des Kristalls ge-

messen, da die Herstellung eines Schliffes nicht gelang. $n = 1{,}625$. Es wird also unmittelbar der wahre Achsenwinkel gemessen.

$$2V_{a\,535} = 81^\circ 2', \quad 2V_{a\,589} = 81^\circ 36', \quad 2V_{a\,670} = 82^\circ 5'.$$

Die Achsendispersion ist demnach $\varrho > v$, und zwar von Grün bis Rot $1^\circ 3'$.

Die optische Orientierung ist:

c:b auf $100 = 8^\circ$, c:b auf $010 = 12^\circ$, b:a auf $001 = 3^\circ$.

Im stereographischen Netz sind die Durchstichpunkte der optischen Achsen durch die Koordinaten bestimmt (graphisch bestimmt):

$$\varphi_A = 59^\circ 50', \quad \varrho_A = 55^\circ 30',$$
$$\varphi_B = 339^\circ, \quad \varrho_B = 94^\circ 10'.$$

Der Pleochroismus der Kristalle ist sehr deutlich:

|| a b polarisiert und || c schwingend hellgelb,
|| b c „ „ || a „ gelb,
|| a c „ „ || b „ weiß.

Nach den unter 1 angegebenen Formeln sind Äquivalentvolumen und topische Parameter berechnet:

$$V = 186{,}9, \quad \chi = 5{,}802, \quad \psi = 7{,}634, \quad \omega = 6{,}253.$$

8. α-Nitrosoverbindung von Körper II, braune Form.

Kristallographische und chemische Eigenschaften.

Das spezifische Gewicht bei Zimmertemperatur ist:

Spez. Gew. = 1,447.

Die braune Form des α-Nitrosoderivates gehört zur rhombisch-bipyramidalen Klasse.

Das Achsenverhältnis ist:

$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0{,}453\,62 : 1 : 0{,}515\,77.$$

Es sind die Flächen beobachtet:

$$b = \{010\}, \quad p = \{110\}, \quad q = \{011\}.$$

Die Kristalle sind tafelförmig nach $c = 010$.

Die Größe ist:

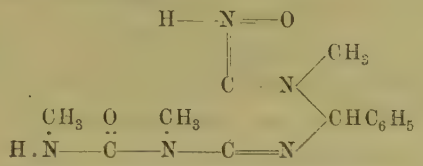
$1{,}5 \times 2{,}5 \times 3$ mm.

Chemische Charakteristik.

Empirische Formel: $C_{13}H_{17}O_2N_4$. Molekulargewicht: M = 275,2.

Die Darstellung der braunen Form des α-Nitrosoderivates ist die gleiche wie die der gelben Form. Die Strukturformel der beiden α-Nitrosoderivate unterscheidet sich scheinbar nur in der

Anordnung der Nitrosogruppe. Windisch vermutet, daß der Stickstoff der Nitrosogruppe der einen α-Form dreiwertig, der der anderen α-Form fünfwertig ist. Die Strukturformel der α-Verbindung mit fünfwertigem Stickstoff in der HNO-Gruppe würde nach Windisch sein:



Die Kristallisationsbedingungen sind bereits oben bei der Beschreibung der gelben Form angegeben.

Der Schmelzpunkt ist:

$$\text{Schmelzpunkt} = 168^{0}.$$

Die Winkelwerte sind:

	Normalenwinkel
$p:p = 110:1\bar{1}0,$	$48^{0}\,48'$,
$q:q = 011:0\bar{1}1,$	$54^{0}\,34'$.

Die Flächenpole haben als Koordinaten:

$b = 010:\varphi = \ 0^{0},$	$\varrho = 90^{0},$
$p = 110:\varphi = 65^{0}\,36',$	$\varrho = 90^{0},$
$q = 011:\varphi = \ 0^{0},$	$\varrho = 27^{0}\,17'.$

Die Spaltung ist sehr gut nach 110, weniger gut nach 010. Eine Minute mit Äther geätzt, erhält man auf 010 und 110 als Ätzfiguren gestreckte Rechtecke parallel der Kristallachse c, die auf den Gegenflächen gleich sind.

Optische Eigenschaften.

Die Brechungsexponenten sind für Natriumlicht bei Zimmertemperatur:

$$\alpha = 1{,}539, \qquad \beta = 1{,}568, \qquad \gamma = 1{,}663.$$

Die Doppelbrechung in den drei optischen Hauptschnitten ist:

$$\gamma - \alpha = 0{,}124, \qquad \gamma - \beta = 0{,}095, \qquad \beta - \alpha = 0{,}029.$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Da eine Spaltbarkeit senkrecht zur ersten Mittellinie geht, so wurde auch für die braune Form des α-Nitrosoderivates die Doppelbrechung $\beta - \alpha$ mit dem Berekschen Kompensator unter dem Mikroskop an einem Spaltblättchen nach 010 gemessen:

$$\beta - \alpha = 0{,}028.$$

Die Achsenwinkel sind in Öl von $n = 1{,}7100$ gemessen für rotes, gelbes und grünes Licht.

Die Achsenwinkel sind:

$2H_{a\,535} = 58^\circ 0' 30''$, $2H_{a\,589} = 59^\circ 2'$, $2H_{a\,670} = 61^\circ 16'$.

Der wahre Achsenwinkel ist berechnet:

$$2V_{a\,589} = 62^\circ 19' 14''.$$

Die Bestimmung des Achsenwinkels unter dem Mikroskop im weißen Licht ergab: $2V_a = 60^\circ 30'$.

Die optische Orientierung ist:

$$a = \mathfrak{a}, \quad b = \mathfrak{c}, \quad c = \mathfrak{b}.$$

Die Kristalle zeigen deutlichen Pleochroismus:

$\| \mathfrak{a}\,\mathfrak{b}$ polarisiert und $\| \mathfrak{c}$ schwingend braun,
$\| \mathfrak{b}\,\mathfrak{c}$ „ „ $\| \mathfrak{a}$ „ etwas heller braun,
$\| \mathfrak{a}\,\mathfrak{c}$ „ „ $\| \mathfrak{b}$ „ weiß.

Das Äquivalentvolumen und die topischen Parameter sind:

$V = 190{,}1$, $\chi = 4{,}37$, $\psi = 9{,}19$, $\omega = 4{,}74$.

9. β-Nitrosoverbindung von Körper II.

Die Darstellung ist die gleiche wie die der α-Nitrosoverbindung. Die Kristalle des β-Nitrosoderivates sind mikroskopisch kleine Nadeln, deren Länge etwa 0,07 mm sein mag, so daß eine goniometrische Messung nicht vorgenommen werden konnte.

Des Zusammenhanges wegen habe ich mikroskopisch Lichtbrechung und System zu bestimmen versucht. Man kann unter dem Mikroskop die beiden Profile a und b (Fig. 9, Taf. II) unterscheiden. Kristalle, die das Profil a zeigen, haben gerade, Kristalle mit dem Profil b haben schiefe Auslöschung. Die Auslöschungsschiefe beträgt etwa 15° gegen die Längsrichtung. Demnach sind die Kristalle vermutlich monoklin.

Der Schmelzpunkt: $S = 200°$.

Pleochroismus ist nicht erkennbar.

Die Doppelbrechung ist wie bei den α-Nitrosoderivaten groß, wie aus den Brechungsexponenten ersichtlich:

$$\gamma = 1{,}68, \quad \alpha = 1{,}57, \quad \gamma - \alpha = 0{,}11.$$

D. Schlußwort.

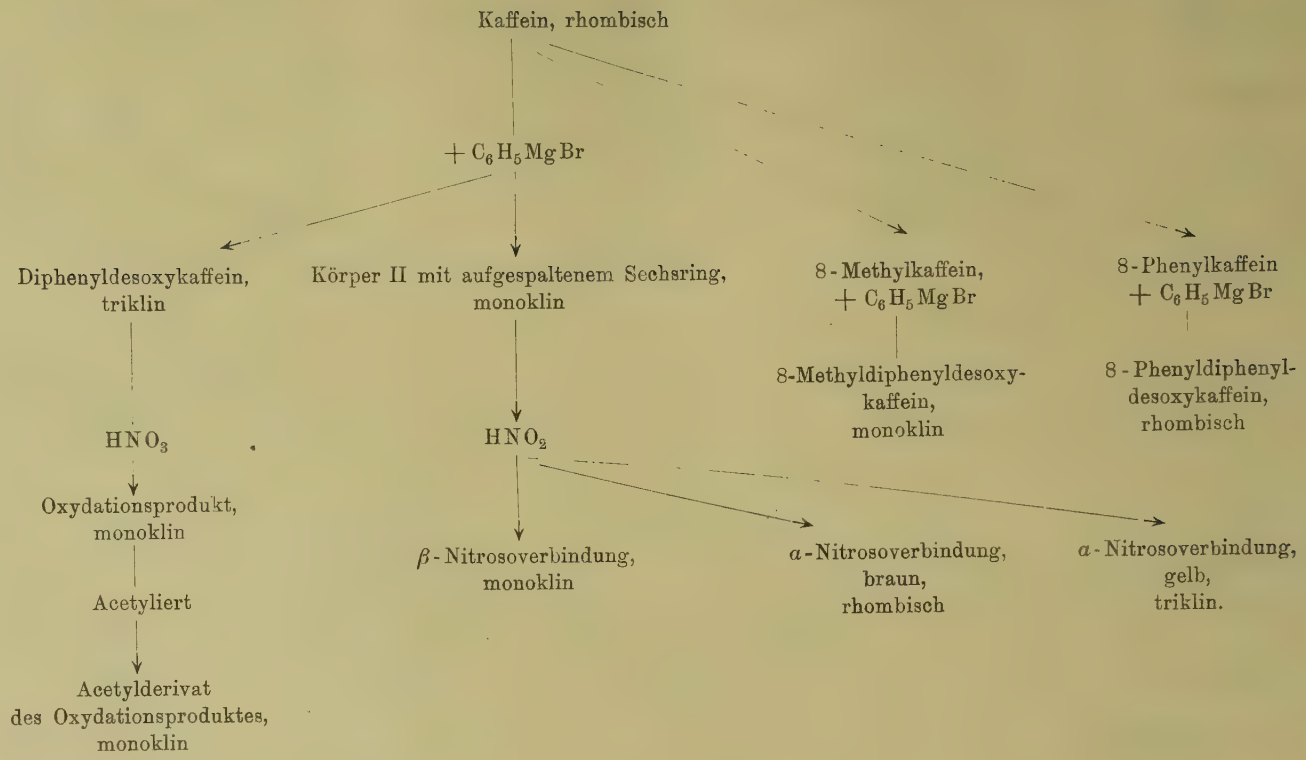
In Tafel III und IV habe ich die Konstanten der im vorhergehenden untersuchten Substanzen zusammengestellt. Bei der außerordentlichen Mannigfaltigkeit der Substitutionsmöglichkeit am Purinkern ist natürlich nicht zu erwarten, daß Tafeln einer so kleinen Anzahl von Derivaten Zusammenhänge in weitgehendem Maße erkennen lassen. Als wichtigstes Resultat der Arbeit ist festzustellen, daß die beiden chemisch nicht unterscheidbaren α-Nitrosoverbindungen von Körper II (Kristall 7 und 8) zwei kristallographisch und optisch verschiedene Substanzen sind. Da sie gleichen Schmelzpunkt haben, kann man sie nicht als Modifikationen derselben Verbindung auffassen. Ihre topischen Parameter weichen erheblich voneinander ab. Die chemische Übereinstimmung könnte, wie schon Windisch vermutet, in der verschiedenartigen Stickstoffbindung ihre Ursache haben. Die Doppelbrechung der beiden Substanzen ist erheblich größer als bei den anderen untersuchten Derivaten des Kaffeins. Beide sind gefärbt. Diese Eigenschaften hängen sicher mit der Einführung der Nitrosogruppe zusammen. Ferner zeigt die Tabelle der topischen Parameter, daß Körper 7 und 1, ferner 8 und 6 eine auffallende Übereinstimmung besitzen. Die Stickstoffgruppe kann also nicht die alleinige Ursache der Verschiedenheit der beiden α-Nitrosoverbindungen sein. Die Ursache muß vielmehr tiefer liegen. Vermutlich existieren zwei strukturchemisch verschiedene Reihen, die einer weiteren chemischen Klärung noch bedürfen.

Chemisch ähnlich ist Körper 1 und 4, da der Wasserstoff der VIII-Stellung bei Körper 4 durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Diese Substitution ändert erfahrungsgemäß die topischen Parameter nicht erheblich. Sie weichen aber in diesem Falle erheblich voneinander ab. Auch das weist wieder darauf hin, daß die strukturchemische Übereinstimmung nicht vollständig ist, und scheint wieder auf zwei verschiedene Reihen der Abkömmlinge des Purinkerns hinzudeuten. Weitere Übereinstimmungen lassen sich zwischen den Körpern 2, 3 und 4, sowie zwischen Körper 5, 6 und 8 erkennen. Ganz allgemein zeigt die Parametervergleichung

noch, daß mit dem Größerwerden von ψ ein Kleinerwerden von χ und ω verbunden ist und umgekehrt. ψ ist offenbar diejenige Richtung, die von den chemischen Eingriffen am stärksten beeinflußt wird. Der Purinkern erfährt in dieser Richtung eine Dehnung bzw. eine Kompression.

Zum Vergleich sind in Tafel V die Parameter der schon früher bekannten Kaffeinabkömmlinge berechnet, soweit die Daten ausreichten. In Ermangelung von Angaben über das spezifische Gewicht wurde aus den von mir untersuchten Substanzen ein mittleres spezifisches Gewicht eingesetzt. Das erschien unbedenklich, da die spezifischen Gewichte nur in engen Grenzen schwanken.

Tafel I.


Kaffein, rhombisch
+ C_6H_5MgBr
Diphenyldesoxykaffein, triklin
Körper II mit aufgespaltenem Sechsring, monoklin
8-Methylkaffein, + C_6H_5MgBr
8-Phenylkaffein + C_6H_5MgBr
8-Methyldiphenyldesoxykaffein, monoklin
8-Phenyldiphenyldesoxykaffein, rhombisch
HNO_3
HNO_2
Oxydationsprodukt, monoklin
Acetyliert
Acetylderivat des Oxydationsproduktes, monoklin
β-Nitrosoverbindung, monoklin
α-Nitrosoverbindung, braun, rhombisch
α-Nitrosoverbindung, gelb, triklin.

Tafel II.

Fig. 1.

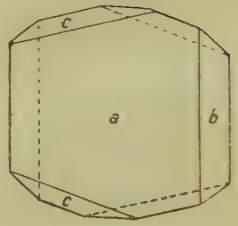


Fig. 2.

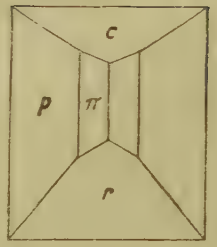


Fig. 3.

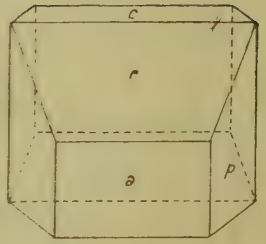


Fig. 4.

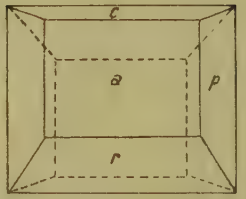


Fig. 5.

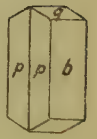


Fig. 6.

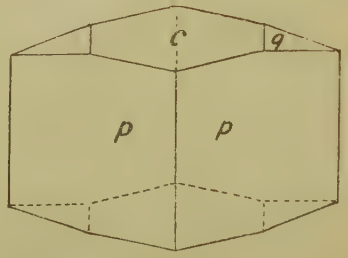


Fig. 7.

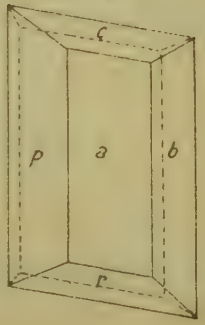


Fig. 8.

Fig. 9.

Substanz	Spez. Gew.	Schmelzpunkt	Neigungswinkel der Kristallachsen	Achsenverhältnis	System	Lichtbrechung	Doppelbrechung	Achsenwinkel $2V_a$	Achsendispersion	Optische Orientierung	Pleochroismus	Bemerkungen
1. Diphenyldesoxykaffein	1,475	249—250°	$a = 83^0\,34'\,6''$ $\beta = 109^0\,16'\,53''$ $\gamma = 119^0\,35'\,45''$	$a:b:c =$ 0,748 38 : 1 : 0,708 65	trikl.	$a = 1{,}633$ $\beta = 1{,}664$ $\gamma = 1{,}709$	$\gamma - a = 0{,}076$ $\gamma - \beta = 0{,}045$ $\beta - a = 0{,}031$	$78^0\,16'$	$\varrho < v$	$\mathfrak{b} : c$ auf $a = 30^0$ $\mathfrak{b} : c$ „ $b = 40^0$ $\mathfrak{c} : b$ „ $c = 10^0$		
2. Oxydationsprodukt von 1	1,473	271°	$\beta = 114^0\,29'\,36''$	$a:b:c =$ 1,5658 : 1 : 1,8581	monokl.	$a = 1{,}608$ $\beta = 1{,}663$ $\gamma = 1{,}674$	$\gamma - a = 0{,}066$ $\gamma - \beta = 0{,}011$ $\beta - a = 0{,}055$	$46^0\,23'$	$\varrho < v$	$b = \mathfrak{c}$ $c : \mathfrak{a} = 14^0$ im spitzen $\measuredangle \beta$		
3. Acetylderivat von 2	1,454	267—268°	$\beta = 111^0\,28'$	$a:b:c =$ 2,2478 : 1 : 1,8516	monokl.	$a = 1{,}560$ $\beta = 1{,}603$ $\gamma = 1{,}649$	$\gamma - a = 0{,}089$ $\gamma - \beta = 0{,}046$ $\beta - a = 0{,}043$	$83^0\,24'$	$\varrho < v$	$b = \mathfrak{c}$ $c : \mathfrak{a} = 26^0$ im spitzen $\measuredangle \beta$		
4. 8-Methyldiphenyldesoxykaffein	1,452	225°	$\beta = 99^0\,50'$	$a:b:c =$ 1,7532 : 1 : 1,7134	monokl.	$a = 1{,}646$ $\beta = 1{,}660$ $\gamma = 1{,}666$	$\gamma - a = 0{,}020$ $\gamma - \beta = 0{,}006$ $\beta - a = 0{,}014$	$65^0\ 8'$	$\varrho > v$	$b = \mathfrak{b}$ $c : \mathfrak{a} = 45{,}5^0$ im stumpfen $\measuredangle \beta$	$\mathfrak{c}$ weiß $\mathfrak{a}$ „ $\mathfrak{b}$ gelb	
5. 8-Phenyldiphenyldesoxykaffein	1,451	235°	$\beta = 90^0$	$a:b:c =$ 0,370 738 : 1 : 0,442 618	rhomb.	$a = 1{,}630$ $\beta = 1{,}669$ $\gamma = 1{,}736$	$\gamma - a = 0{,}106$ $\gamma - \beta = 0{,}067$ $\beta - a = 0{,}039$	$76^0\,10'$	$\varrho > v$	$a = \mathfrak{b}$ $b = \mathfrak{c}$ $c = \mathfrak{a}$		
6. Körper II	1,457	145°	$\beta = 111^0\,18'\,52''$	$a:b:c =$ 0,578 98 : 1 : 0,5647	monokl.	$a = 1{,}542$ $\beta = 1{,}603$ $\gamma = 1{,}616$	$\gamma - a = 0{,}074$ $\gamma - \beta = 0{,}013$ $\beta - a = 0{,}061$	$52^0\,51'$	$\varrho > v$	$b = \mathfrak{b}$ $c : \mathfrak{a} = 50^0$ im spitzen $\measuredangle \beta$		
7. a-Nitrosoverbindung von Körper II, gelb	1,473	168°	$a = 91^0\,27'\,45''$ $\beta = 114^0\,47'\,12''$ $\gamma = 126^0\,50'$	$a:b:c =$ 0,760 037 : 1 : 0,819 117	trikl.	$a = 1{,}561$ $\beta = 1{,}625$ $\gamma = 1{,}727$	$\gamma - a = 0{,}166$ $\gamma - \beta = 0{,}102$ $\beta - a = 0{,}064$	$81^0\,36'$	$\varrho > v$	$\mathfrak{c} : \mathfrak{b}$ auf $a = 8^0$ $\mathfrak{c} : \mathfrak{b}$ „ $b = 12^0$ $\mathfrak{b} : \mathfrak{a}$ „ $c = 3^0$	$\mathfrak{c}$ hellgelb $\mathfrak{a}$ gelb $\mathfrak{b}$ weiß	
8. a-Nitrosoverbindung von Körper II, braun	1,447	168°	$\beta = 90^0$	$a:b:c =$ 0,453 62 : 1 : 0,515 77	rhomb.	$a = 1{,}539$ $\beta = 1{,}568$ $\gamma = 1{,}663$	$\gamma - a = 0{,}124$ $\gamma - \beta = 0{,}095$ $\beta - a = 0{,}029$	$62^0\,19'$	$\varrho > v$	$a = \mathfrak{a}$ $b = \mathfrak{c}$ $c = \mathfrak{b}$	$\mathfrak{c}$ braun $\mathfrak{a}$ etwas heller braun $\mathfrak{b}$ weiß	

Tafel IV.

Nr.	1.	2.	3.	4.	5. Stellung b	6.	7.	8. Stellung b
χ	5,91	7,105	9,495	7,584	4,44	4,85	5,802	4,37
ψ	7,90	4,536	4,224	4,327	11,98	8,225	7,634	9,19
ω	5,59	8,425	7,830	7,413	5,31	4,64	6,253	4,74

Tafel V.

Nr.	5.	6.	8.	9.	10.	11.
Substanzbezeichnung	Allokaffein umgestellt	Hypokaffein	Acekaffein	Acetylacekaffein	Tetramethyl-harnsäure	Isooxy-3, 7-dimethylharn-säure
Molekulargewicht	207	169	157	199	224	210
Äquivalentvolumen	142	115,5	107	136	153,5	143,5
Empirische Formel	$C_8H_9O_5N_3$	$C_6H_7O_3N_3$	$C_6H_{11}O_2N_3$	$C_8H_{13}O_3N_3$	$C_9H_{12}O_3N_4$	$C_7H_{10}O_5N_4$
ψ	**4,15**	5,89	5,08	**3,99**	**3,72**	5,28
χ	5,06	5,27	3,46	5,70	6,63	**4,2**
ω	7,67	**3,75**	6,26	6,26	7,1	6,44

Lebenslauf.

Ich, Albert Buhs, lutherischer Konfession, bin zu Langelsheim als Sohn des Fabrikbesitzers Albert Buhs und seiner Ehefrau Auguste geb. Kaye am 9. April 1892 geboren. Von 1898 bis 1902 besuchte ich die Volksschule zu Langelsheim und von 1902 bis 1912 das Realgymnasium zu Goslar, woselbst ich das Reifezeugnis erwarb. Ich bezog dann die Hochschule zu Stuttgart, um Chemie zu studieren. Ostern 1913 siedelte ich nach Hannover über, wo ich im Frühjahr 1914 das Diplomvorexamen und das Verbandsexamen für Chemiker bestand. Kurz nach Ausbruch des Krieges trat ich in das Heer ein. Im Frühjahr 1916 wurde ich wegen Erkrankung aus dem Felde zurückgeschickt und bald darauf als Chemiker zur Pulverfabrik bei Plaue abkommandiert, wo mir nach kurzer Zeit die Leitung des Schießwollpulverbetriebes übertragen wurde. Mit dem 1. Januar 1919 schied ich aus der Pulverfabrik aus. Seit Januar 1919 bin ich an der Universität Halle immatrikuliert.

A. Buhs.